

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-311076

(43)Date of publication of application : 22.11.1993

(51)Int.Cl.

C08L 83/04

A61K 7/00

C08L 83/12

(21)Application number : 04-140043

(71)Applicant : TORAY DOW CORNING SILICONE CO LTD

(22)Date of filing : 01.05.1992

(72)Inventor : HARASHIMA ASAO

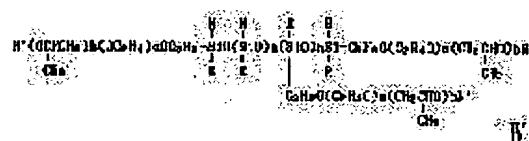
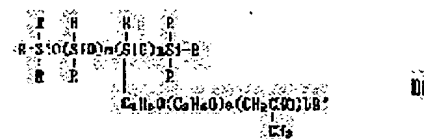
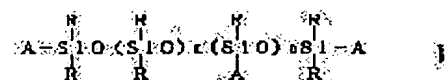
## (54) GEL-LIKE SILICONE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a gel-like silicone composition which is dry to the touch and has long-term stability by mixing a silicone oil with a specified polyorganosiloxane containing polyoxyalkylene groups and water.

CONSTITUTION: The composition is produced by homogeneously mixing a silicone oil with a polyoxyalkylene-containing organopolysiloxane of formula I (wherein R is methyl or phenyl; A is methyl, phenyl or a group of formula II; R' is H, acyl or 1-4C alkyl; a and b and each 5-50; m is 50-1000; and n is 1-40) and water on, e.g. a homomixer. This composition can desirably be used for, e.g. sunscreen gels or liquid foundations.

Examples of the organopolysiloxane of formula I include compounds of formulas III and IV.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3333782

[Date of registration]

26.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-311076

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R Z	8319-4 J		
A 6 1 K 7/00		J 9165-4 C		
		R 9165-4 C		
C 0 8 L 83/12	L R R	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平4-140043

(22)出願日 平成4年(1992)5月1日

(71)出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

(72)発明者 原島 朝雄

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

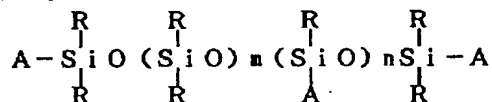
(54)【発明の名称】 ゲル状シリコン組成物

(57)【要約】

【目的】 さらさら感を有し、経時安定性に優れたゲル状シリコン組成物を提供する。

【構成】 (a)シリコンオイル、(b)一般式：

【化1】



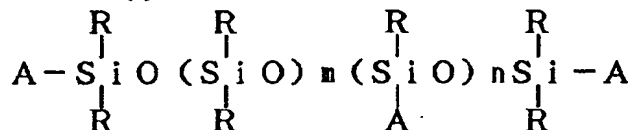
{式中、Rはメチル基またはフェニル基であり、Aはメチル基、フェニル基および一般式：

$-C_3H_5O(C_2H_4O)_a(C_3H_5O)_bR'$

(式中、R'は水素原子、アシル基および炭素原子数1~4のアルキル基からなる群から選択される基であり、またaは5~50の整数であり、bは5~50の整数である。)で示されるポリオキシアルキレン基からなる群から選択される基であり、またmは50~1000の整数であり、nは1~40の整数である。)で示される、ポリオキシアルキレン基を有するオルガノポリシロキサンおよび(c)水からなるゲル状シリコン組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)シリコンオイル、(b)一般式： \*



{式中、Rはメチル基またはフェニル基であり、Aはメチル基、フェニル基および一般式：



(式中、R'は水素原子、アシル基および炭素原子数1～4のアルキル基からなる群から選択される基であり、またaは5～50の整数であり、bは5～50の整数である。)で示されるポリオキシアルキレン基からなる群から選択される基であり、またmは50～1000の整数であり、nは1～40の整数である。}で示される、ポリオキシアルキレン基を有するオルガノポリシロキサンおよび(c)水からなるゲル状シリコン組成物。

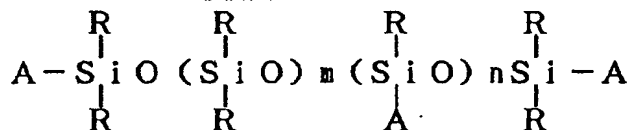
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ゲル状シリコン組成物に関し、詳しくは、さらさら感を有し、経時安定性が優れたゲル状シリコン組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコンオイルは、無毒性、高展延性、高潤滑性および高撥水性を有することから、メイクアップ化粧料、スキンケア化粧料、ヘアケア化粧料等の化粧料および医薬部外品等に使用されている。従来、シリコンオイルは、水性シリコンエマルジョン組成物、シリコンオイル組成物またはゲル状シリコン組成物として提供されており、特にゲル状シリコン組成物は、サンスクリーンジェル、モイスチャークリーム、制汗クリーム、液状ファンデーションおよびヘアゲル等に使用されている。ゲル状シリコン組成物としては、シリコンオイルとワックス類からなるゲル状シリコン組成物、シリコンオイルとシリカあるいは親油化処※

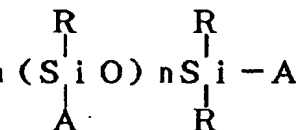


{式中、Rはメチル基またはフェニル基であり、Aはメチル基、フェニル基および一般式：



(式中、R'は水素原子、アシル基および炭素原子数1～4のアルキル基からなる群から選択される基であり、またaは5～50の整数であり、bは5～50の整数である。)で示されるポリオキシアルキレン基からなる群から選択される基であり、またmは50～1000の整数であり、nは1～40の整数である。}で示される、

## \*【化1】



※理シリカからなるゲル状シリコン組成物が知られている。しかし、ワックス類を配合してなるゲル状シリコン組成物は、これを皮膚または毛髪に塗布すると、のびが重くべたつき感があるという欠点があり、またシリカを配合してなるゲル状シリコン組成物は、シリカが凝集してシリコンオイルが分離するため、経時安定性が悪いという欠点があった。このため、シリコンオイル、ポリオキシアルキレン基を有するオルガノポリシロキサン、ジオクタデシルジメチルアンモニウム塩変性モンモリロナイト等の有機変性粘土鉱物および水からなるゲル状シリコン組成物(特開昭61-113646号公報参照)が提案されている。

## 20 【0003】

【発明が解決しようとする問題点】しかし、特開昭61-113646号公報により提案されたゲル状シリコン組成物もやはり経時的に有機変性粘土鉱物が凝集してシリコンオイルが分離するという問題があり、さらにこのゲル状シリコン組成物を皮膚または毛髪に塗布すると、べたつき感があるという問題があった。

【0004】本発明者は、上記問題を解決するため鋭意努力した結果、本発明に到達した。

30 【0005】すなわち、本発明の目的は、さらさら感を有し、経時安定性が優れたゲル状シリコン組成物を提供することにある。

## 【0006】

【問題を解決するための手段】本発明は、(a)シリコンオイル、(b)一般式：

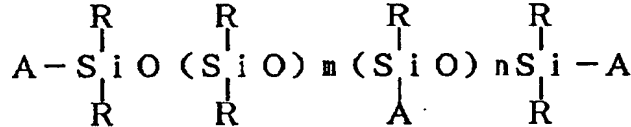
## 【化2】

ポリオキシアルキレン基を有するオルガノポリシロキサンおよび(c)水からなるゲル状シリコン組成物に関する。

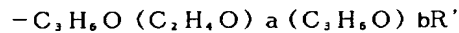
【0007】以下、本発明のゲル状シリコン組成物について詳細に説明する。

50 【0008】(a)成分のシリコンオイルは、本発明の主剤であり、その種類は特に限定されない。(a)成分のシリコンオイルとして、具体的には、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルシ

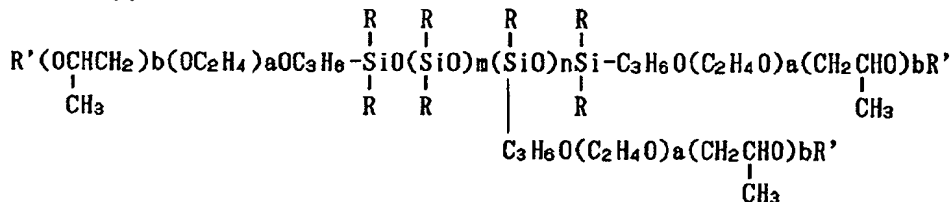
ロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等の低粘度から高粘度までのジオルガノポリシロキサン；オクタメチルシクロテトラシロキサン，デカメチルシクロペンタシロキサン，テトラメチルテトラフェニルテトラシクロシロキサン等の環状シロキサン；高重合度のガム状ジメチルポリシロキサン，ガム状のジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体，ガム状ジメチルポリシロキサンの環状シロキサン溶液；トリメチルシロキシケイ酸等，トリメチルシロキシケイ酸の環状シロキサン溶液等が例示され，さらに炭素原子数6～50のアルキル



で示される，ポリオキシアルキレン基を有するオルガノポリシロキサンである。上式中，Rはメチル基またはフェニル基である。また，Aはメチル基，フェニル基および一般式：



で示されるポリオキシアルキレン基からなる群から選択される基である。上式で示されるポリオキシアルキレン基において，R'は水素原子，アシル基および炭素原子数1～4のアルキル基からなる群から選択される基であり，アシル基として，具体的には，ホルミル基，アセチル基，プロピオニル基，ブチリル基，アクリロイル基，ベンゾイル基，トルオイル基等が例示され，炭素原子数1～4のアルキル基として，具体的には，メチル基，エチル基，i-プロピル基，n-プロピル基，t-ブチル基，n-ブチル基が例示される。また，aは5～50の整数であり，bは5～50の整数である。これは，(b)成分中のポリオキシアルキレン基において，aまたはbが5未満である場合には，(b)成分が十分な増粘効果を有することができなくなるためであり，またaまたはbが50を超える場合には，得られたゲル状シリコーン組成物がべとつき感を有するようになるからである。(b)成分中，ポリオキシアルキレン基の含有量は特に限定されないが，ポリオキシアルキレン基の含有量が20～70重量%（ただし，20重量%は含まない。）であることが好ましい。これは(b)成分中のポリオキシアルキレン



【0015】

\*キル基を有するジオルガノポリシロキサン，アミノ基を有するジオルガノポリシロキサン等が例示される。(a)成分として，上記に例示したシリコーンオイルの一種または二種以上を混合して使用することができる。

【0009】本発明のゲル状シリコーン組成物において，(a)成分の配合量は特に限定されず，好ましい配合量は20～95重量%の範囲である。

【0010】(b)成分は，本発明においてゲル化剤として作用する成分であり，一般式：

【化3】

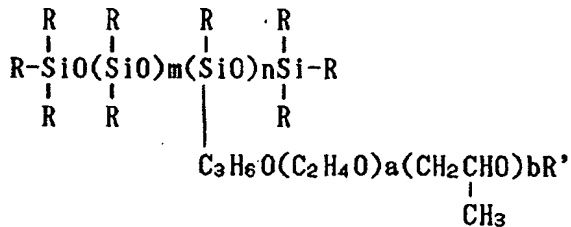
※ン基の含有量が20重量%以下である場合には，(b)成分としての増粘効果が著しく低下するためであり，また70重量%を超える場合には，(a)成分との相溶性が低下するためである。

20 【0011】また，mは50～1000の整数であり，nは1～40の整数である。これは，mが50未満であり，nが1未満である場合には，増粘効果が不十分であり，またmが1000を超え，かつnが40を超える場合には，得られたゲル状シリコーン組成物がべとつき感を有するようになるからである。

【0012】このような(b)成分のオルガノポリシロキサンとしては，次の一般式で示されるオルガノポリシロキサンが例示される。

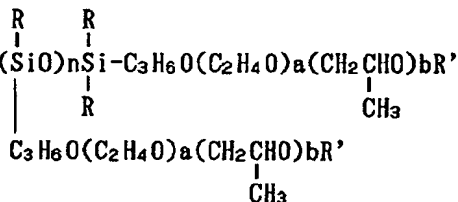
【0013】

【化4】

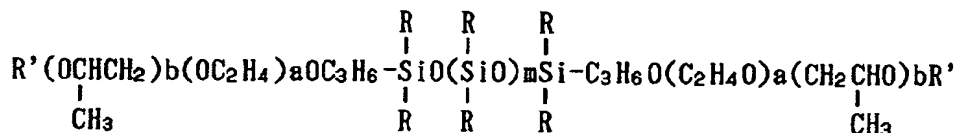


【0014】

【化5】



【化6】



【0016】(b)成分の分子量は特に限定されず、またその25℃における粘度は特に限定されないが、特に安定性のあるゲルを形成し、さらにさらさら感を有することから、(b)成分をオクタメチルテトラシロキサン50重量%溶液とした時の粘度が1,000~100,000 c s t の範囲であることが好ましい。

【0017】本発明において、(b)成分の配合量は特に限定されず、好ましくは2~30重量%の範囲であり、特に好ましくは5~15重量%の範囲である。これは本発明のゲル状シリコン組成物において、(b)成分の配合量が2重量%未満であると、安定なゲル状シリコン組成物を得ることができないためであり、また30重量%を超えるとゲル状シリコン組成物がべたつき感を有するようになるためである。

【0018】本発明のゲル状シリコン組成物は、上記(a)成分および(b)成分に(c)成分の水を配合することにより調製される。本発明において、(c)成分の配合量は、ゲル状シリコン組成物中、0.2~80重量%の範囲であることが好ましく、特に好ましくは0.3~75重量%である。これは(c)成分の配合量が0.2重量%未満であると安定なゲル状シリコン組成物を得ることができにくくなるためであり、また80重量%を超えると、ゲル状シリコン組成物から水が分離し、安定なゲル状シリコン組成物が得られにくくなるからである。

【0019】本発明のゲル状シリコン組成物は、経時安定性に優れ、皮膚または毛髪に塗布した場合、さらさら感を有するので、化粧料用途に好適に使用することが\*

できる。本発明のゲル状シリコン組成物を化粧料用途に使用する場合、必要に応じて、ワックス、油脂、低級アルコール、低級多価アルコール、高級アルコール、エステル、保湿剤、顔料、制汗塩、UV吸収剤、香料、防腐剤等の化粧料添加剤を配合することができる。

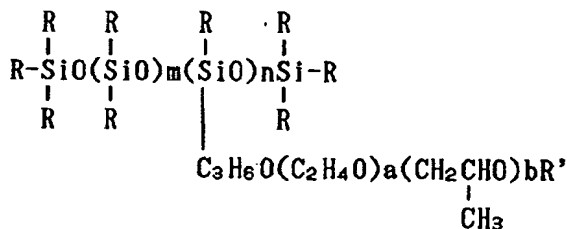
【0020】さらに、本発明のゲル状シリコン組成物は、経時安定性に優れ、さらさら感を有するので、医薬部外品、自動車ポリッシュ、家具ポリッシュ等に使用することができる。

【0021】

【実施例】本発明を実施例により説明する。本発明はこれにより限定されるものではない。なお、実施例で利用した(b)成分としてのオルガノポリシロキサンを表1に示した。表1中のオルガノポリシロキサンのタイプは下記の構造を有している。

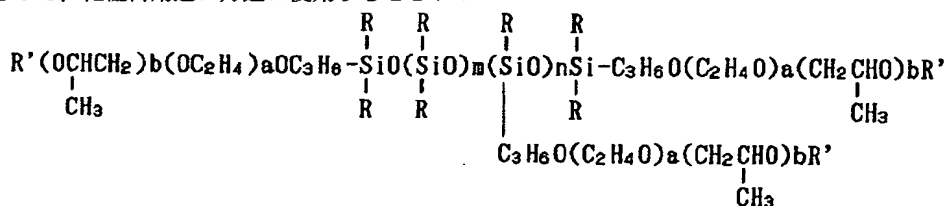
【0022】タイプI

【化7】



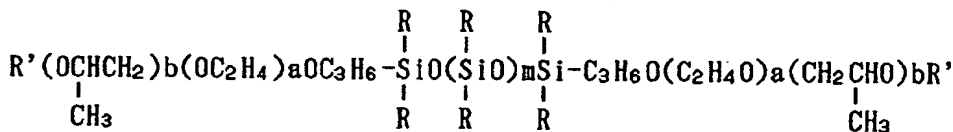
【0023】タイプII

【化8】



【0024】タイプIII

※ ※ 【化9】



【0025】

【表1】

オルガノポリシリキサン	タイプ	R	m	n	a	b	R'
A	I	メチル基	400	4	20	20	H
B	〃	メチル基	400	7	20	20	H
C	〃	メチル基	400	10	20	20	H
D	〃	メチル基	400	12	20	20	H
E	〃	メチル基	400	15	20	20	H
F	〃	メチル基	400	15	20	20	CH <sub>3</sub>
G	〃	メチル基	400	20	20	20	H
H	〃	メチル基	250	3	25	25	H
I	〃	メチル基	250	3	25	0	H
J	〃	メチル基	70	3	8	5	H
K	〃	メチル基	70	3	13	0	H
L	I I	メチル基	400	8	25	25	H
M	〃	メチル基	400	8	25	4	H
O	I I I	メチル基	300	—	30	15	H
P	〃	メチル基	300	—	30	0	H
Q	〃	メチル基/フェニル基 =80/20	500	—	40	60	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
R	〃	メチル基/フェニル基 =80/20	500	—	3	60	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

【0026】また、経時安定性は次のようにして測定した。

○外観：100ccサンプルビンにシリコーン組成物を採取し、これを室温で30日間放置し、目視により外観を観察した。

○：分離なし

△：増粘はしているが、流動時の流液表面が不均一

×：完全に分離している。

○粘度：VDA形回転粘度計により、製造直後および室温で30日放置後のゲル状シリコーン組成物の粘度を測定した。

○感触：得られたシリコーン組成物を皮膚に塗布して、その伸び、感触を観察した。

【0027】

【実施例1】シリコーンオイル90重量部にオルガノポリシリキサン10重量部を攪拌分散させた後、紫外線吸収剤（米国バンダイク社製；エスカロール507）1重量部を添加混合した後、水2重量部を滴下混合し、さらにホモキサーで均一分散させ、サンスクリーン・ジェルを得た。得られたサンスクリーン・ジェルは伸びが良く、さらさら感を有していた。それぞれについて製造直後および室温で30日放置後の外観、粘度を観察した。これらの結果を表2、3、4、5に示した。

【0028】

【表2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
シリコンオイル デカメチルペンタシクロシロキサン 2重量%-シリコンガム・デ カメチルペンタシクロシロキサ溶液 ジメチルポリシロキサン(10cs)		○	○	○	○
オルガノポリシロキサン A B C D		○	○	○	○
外観	製造直後	透明	透明	透明	透明
	30日後	透明	透明	透明	透明
安定性	製造直後	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし
	30日後	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし
粘度(cps) 0.6rpm ロータNo3	製造直後	116,000	138,000	109,800	測定不可
	30日後	112,000	142,000	110,000	測定不可
粘度(cps) 3rpm ロータNo4	製造直後	48,000	78,900	43,800	測定不可
	30日後	49,000	75,600	41,000	測定不可

【0029】

【表3】



		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
シリコンオイル テ・カメチルペンタシクロシロキサン		○	○	○	○
オルガノシリシロキサン E F G H		○	○	○	○
外観	製造直後	透明	透明	透明	透明
	30日後	透明	透明	透明	透明
安定性	製造直後	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし
	30日後	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし
粘度(cps) 0.6rpm, V-タNo3	製造直後	95,600	77,000	11,600 0.6rpm, V- タNo2	17,200 1.5rpm, V- タNo.2
	30日後	89,000	76,000	11,400 0.6rpm, V- タNo2	13,300 1.5rpm, V- タNo.2
粘度(cps) 3rpm, V-タNo4	製造直後	39,400	35,000	3,800 3rpm, V-タ No2	5,200 6rpm, V-タ No.3
	30日後	39,000	32,000	3,850 3rpm, V-タ No2	4,900 6rpm, V-タ No.3

		比較例1	実施例9	比較例2	実施例10	比較例3
シリコンオイル テ・カメチルペンタンジメチルシロキサン		○	○	○	○	○
オルカノブシロキサン I J K L M		○	○	○	○	○
外観	製造直後	白濁	透明	白濁	透明	透明
	30日後	析出物有	透明	析出物有	透明	析出物有
安定性	製造直後	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし
	30日後	2相分離	分離なし	2相分離	分離なし	2相分離
粘度(cps) 1.5rpm, V-7No2	製造直後	580 1.5rpm, V-7No1	5,600	110 1.5rpm, V-7No1	16,000	15,000
	30日後	66 30rpm, V-7No1	6,300	60 30rpm, V-7No1	13,000	6,000
粘度(cps) 6rpm, V-7No3	製造直後	560 6rpm, V-7No1	2,300	120 6rpm, V-7No1	2,750	5,250
	30日後	57 30rpm, V-7No1	2,150	45 30rpm, V-7No1	2,700	1,000

【0031】

【表5】

		実施例11	比較例4	実施例12	比較例5
シリコンオイル 20重量%-ジメチルロキサ・ メチルフェニル共重合体のテ カメチルトランクロキシラン溶液		○	○	○	○
ポリマー変性シリコン O P Q R		○	○	○	○
外観	製造直後	透明	白濁	透明	透明
	30日後	透明	析出物有	透明	透明
安定性	製造直後	分離なし	分離なし	分離なし	分離なし
	30日後	分離なし	2相分離	分離なし	分離なし
粘度(cps) 1.5rpm U-7No2	製造直後	19,000	470 1.5rpm, U-7No1	5,600	2,000
	30日後	18,500	58 30rpm, U-7No1	6,300	1,100 1.5rpm, U-7No1
粘度(cps) 6rpm U-7No3	製造直後	5,750	493 6rpm, U-7No1	2,300	1,350 6rpm, U-7No2
	30日後	5,500	57 30rpm, U-7No1	2,150	250 6rpm, U-7No1

## 【0032】

【実施例2】シリコンオイル18重量部にオルガノポリシロキサン2重量部を攪拌分散させた(溶液A)。別に、水75重量部と食塩1重量部とグリセリン4重量部を攪拌溶解させた(溶液B)。攪拌している溶液Aに溶液Bを徐々に滴下し、滴下終了後、さらにホモミキサー(特殊機化(株)製)で3000rpm、5分間攪拌

し、モイスチャークリームを得た。得られたモイスチャークリームは伸びが良く、さらさら感を有していた。それぞれについて製造直後および室温で30日放置後の外観、粘度を観察した。結果を表6に示した。

## 【0033】

## 【表6】

		実施例13	実施例14	比較例6
シリコンオイル 1重量%-シリコンガム・デ カメチルトラシクロロキサン溶液		○	○	○
オルガノポリシロキサン B D I		○	○	○
外観	製造直後	白濁均一	白濁均一	白濁均一
	30日後	白濁均一	白濁均一	白濁不均
安定性	製造直後	分離なし	分離なし	分離なし
	30日後	分離なし	分離なし	3相分離
粘度(cps) 1.5rpm, 2-2No2	製造直後	9,600	16,500	4,800
	30日後	9,700	17,000	1,100

【0034】

【実施例3】シリコンオイル60重量部にオルガノポリシロキサン4重量部を攪拌分散させ、この中に50%塩化アルミウムクロルハイドレート水溶液（米国ダウコーニング社製；ACH303）36重量部を徐々に滴下分散させた。滴下終了後、さらにホモミキサー（特殊機化（株）製）で3000rpm、5分間攪拌し、制汗ク

リームを得た。得られた制汗クリームは伸びが良く、さらさら感を有していた。それぞれについて製造直後および室温で30日放置後の外観を観察した。結果を表7に示した。

【0035】

【表7】

		実施例15	比較例7
シリコンオイル 1重量%-シリコンカラム・デ カメチルベンタシクロシキ溶液		○	○
オルガノポリシロキサン L M		○	○
外観	製造直後	微濁均一	白濁均一
	30日後	微濁均一	白濁不均
安定性	製造直後	分離なし	分離なし
	30日後	分離なし	水分離
性状	製造直後	クリーム状	クリーム状
	30日後	クリーム状	分離

【0036】

【実施例4】シリコンオイル60重量部にオルガノポリシロキサン10重量部を攪拌させ、ついでシリコン処理酸化チタン：シリコン処理セリサイト：シリコン処理タルク：シリコン処理ベンガラ＝5：19：20：0.5の割合で混合された顔料20重量部を滴下混合し、さらにボールミルで3時間混合分散させた。この顔料分散混合液90重量部を攪拌させながら50重量%

－1.4－ブタンジオール水溶液10重量部を滴下混合し液状ファンデーションを得た。得られた液状ファンデーションは伸びが良く、さらさら感を有していた。それぞれについて製造直後および室温で1月放置後の性状を観察した。この結果を表8に示した。

【0037】

【表8】

		実施例16	実施例17	比較例8
シリコンオイル ジメチルポリシロキサン(10cs) :シリコンガム:トリメチルシロキ シ酸=80:6:14からな る混合液		○	○	○
オルガノポリシロキサン C D K		○	○	○
外観	製造直後	肌色均一	肌色均一	肌色均一
	30日後	肌色均一	肌色均一	顔料沈降
安定性	製造直後	分離なし	分離なし	分離なし
	30日後	分離なし	分離なし	色相分離
性状	製造直後	クリーム状	クリーム状	クリーム状
	30日後	クリーム状	クリーム状	下層固化

【0038】

【実施例5】シリコンオイル50重量部、イソパラフィン〔日本石油（株）製；アイソゾール300〕30重量部を混合した後、これにオルガノポリシロキサン10重量部を分散させ、さらに50重量％-プロピレングリコール水溶液10重量部を分散混合しヘアゲル組成物を

30 得た。得られたヘアゲルを毛髪に塗布したところ、伸びが良く、さらさら感を有していた。それぞれについて製造直後および室温で1月放置後の性状を観察した。この結果を表9に示した。

【0039】

【表9】

		実施例18	比較例9
シリコンオイル 1重量%-シリコンガム・デ カメチルトランクロシロキサン溶液		○	○
オルガノポリシロキサン D K		○	○
外観	製造直後	微濁均一	白濁均一
	30日後	微濁均一	白濁不均
安定性	製造直後	分離なし	分離なし
	30日後	分離なし	水分離
性状	製造直後	ゲル状	クリーム状
	30日後	ゲル状	分離

【0040】

【発明の効果】本発明のゲル状シリコン組成物は、皮

膚や毛髪等に塗布した場合にはさらさら感を有し、経時安定性が優れるという特徴を有する。

**This Page Blank (uspto)**